

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-143895

(43) 公開日 平成8年(1996)6月4日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 1 D	3/39			
	3/395			
	7/54			
// (C 1 1 D	7/54			
	7:34			

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-289846	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22) 出願日	平成6年(1994)11月24日	(72) 発明者	山口 進可 和歌山県和歌山市西浜1450
		(72) 発明者	花田 美幸 和歌山県海南市烏居517-1
		(72) 発明者	土屋 滋美 和歌山県和歌山市湊1-1 第2ルネミナ と503号
		(72) 発明者	小倉 信之 和歌山県和歌山市源蔵馬場2-4
		(74) 代理人	弁理士 古谷 馨 (外3名)

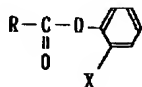
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 漂白洗浄剤組成物

(57) 【要約】

【構成】 下記構造の漂白活性化剤 a) と、ほう素イオンを含む被覆剤、例えばメタほう酸ソーダ、オルトほう酸ソーダ等で被覆された過炭酸ソーダ b) とを含む粉末漂白洗浄剤組成物。

【化1】



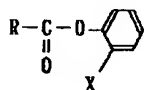
〔式中、R は炭素数1～18のアルキル基、アルケニル基もしくはアルカノイルオキシメチル基、又はフェニル基である。X はアニオン基の塩である。〕

【効果】 保存安定性に優れ、保存後も良好な漂白効果を示す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記構造の漂白活性化剤a)

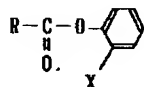
【化1】



〔式中、R は炭素数1～18のアルキル基、アルケニル基もしくはアルカノイルオキシメチル基、又はフェニル基である。X はアニオン基の塩である。〕と、ほう素イオンを含む被覆剤でコーティングされた過炭酸ソーダb)とを含むことを特徴とする粉末漂白洗浄剤組成物。

【請求項2】a) 下記構造の漂白活性化剤 0.1～25重量%

【化2】



〔式中、R は炭素数1～18のアルキル基、アルケニル基もしくはアルカノイルオキシメチル基、又はフェニル基である。X はアニオン基の塩である。〕

b) コーティングされた過炭酸ソーダ 0.1～30重量%

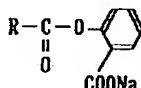
c) 結晶性アルミノ珪酸塩 1～40重量%

d) アニオン界面活性剤 1～40重量%

を含有することを特徴とする粉末漂白洗浄剤組成物。

【請求項3】漂白活性化剤a) が、下記構造で示される化合物である請求項1又は2記載の粉末漂白洗浄剤組成物。

【化3】



〔式中、R は炭素数1～18のアルキル基、アルケニル基もしくはアルカノイルオキシメチル基、又はフェニル基である。〕

【請求項4】過炭酸ソーダの被覆剤が、メタほう酸又はその塩、オルトほう酸又はその塩及び過ほう酸塩から選ばれる少なくとも一つと、珪酸塩を含むことを特徴とする請求項1～3の何れか1項記載の粉末漂白洗浄剤組成物。

【請求項5】過炭酸ソーダの被覆剤が、メタほう酸ソーダ及び／又はオルトほう酸ソーダである請求項1～4の何れか1項記載の粉末漂白洗浄剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、貯蔵安定性に優れた漂白洗浄剤組成物を与えるものである。

【0002】

【従来の技術】過ほう酸塩、過炭酸塩、過リン酸塩および過ケイ酸塩のような過酸化化合物が、染色された繊維および白色の繊維製品および白色の繊維製品の両方に見

出される汚れの化学的漂白に有効である。

【0003】しかし、これら化合物は、高温の洗浄温度において、例えば水の沸騰温度における洗浄又はその付近の温度での洗浄において、最も効果的であるが、より低い温度では、その効果が発揮されない。

【0004】そこで、より漂白効果の高い有機過酸および過酸化水素放出体と水中で反応して有機過酸を発生させる漂白活性化剤を併用することはこの業界では公知である。

10 【0005】この漂白活性化剤は、水溶液中で無機又は有機過酸化水素化合物と反応し、それに対応する有機過酸を発生させる。それら漂白活性化剤のほとんどは過加水分解可能な N-アシルまたは O-アシル残基を含んでいる。多くの研究者らは有機過酸前駆体（漂白活性化剤）の検討を行い、例えば英国特許第836,988号及び854,798号は、この技術の分野においての初期の特許に当たる、それらはアセトキシベンゼンスルホン酸ナトリウムおよびフェノールスルホン酸ナトリウムのエステルを含み数種のエステルを開示している。また例えば、英国特許第855,735号では、N,N,N',N'-テトラエチレンジアミン (TAED) が属するアシルオルガノアミドが開示されている。このような漂白活性化剤は文献中に詳細に記載されており、例えばDetergent Age June 1967, page 18-20, July 1967, page 30-33等にあげられるAllan H. Gilbertによる一連の文献、さらには英国特許836988号、同855735号、同907356号、同907358号、同970950号、同1003310号、同1246339号等、米国特許3332882号、同3277750号、同4128494号、同4412934号の明細書に記載されている。

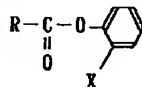
30 【0006】しかし、これらの漂白活性化剤を効率良く使用するには、過炭酸ソーダ、過ほう酸ソーダ等の過酸化水素放出体と同時に使用しなくてはならないため、これらの漂白活性化剤と過酸化水素放出体は予め混合されている。このため、保存時に漂白活性化剤が過酸化水素等と反応し分解を起こすため、使用時に十分な性能が発揮されない。

【0007】

【課題を解決するための手段】そこで本研究者らは、研究の結果、特定の構造を有する漂白活性化剤とほう素イオンを含む被覆剤でコーティングされた過炭酸ソーダを使用すると、優れた保存安定性を有する漂白洗浄剤組成物が得られることがわかった。すなわち、本発明は、下記構造の漂白活性化剤a)

【0008】

【化4】



【0009】〔式中、R は炭素数1～18のアルキル基、アルケニル基もしくはアルカノイルオキシメチル基、又

はフェニル基である。X はカルボン酸、スルホン酸、硫酸、リン酸等のアニオン基の塩である。)と、ほう素イオンを含む被覆剤でコーティングされた過炭酸ソーダb)とを含むことを特徴とする粉末漂白洗浄剤組成物を提供するものである。

【0010】本発明に用いられる漂白活性化剤a)は、有機過酸を生ずるRCOO-に対してオルト位にアニオン基が結合しているため優れた貯蔵安定性を示すものであり、Rがアルキル基、アルケニル基もしくはアルカノイルオキシメチル基の場合、炭素数は1~18、好ましくは5~12、特に好ましくは8~10である。X はカルボン酸、スルホン酸、硫酸、リン酸等のアニオン基の塩であるが、好ましくはカルボン酸、スルホン酸のNa塩、K 塩である。

【0011】本発明において、漂白活性化剤a)の組成物中の配合量は0.1~25重量%であり、好ましくは0.5%~10重量%、特に好ましくは1~8重量%である。

a)成分の配合量が0.1重量%未満では十分な漂白効果が得られず、25重量%を超えて配合しても漂白効果は変わらない。

【0012】本発明の必須成分として、ほう素イオンを含む被覆剤でコーティングされた過炭酸ソーダがある。前述したように、過炭酸ソーダをそのまま洗浄成分として配合すると漂白活性化剤と反応し、分解が起きてしまう。そこで、過炭酸ソーダの被覆が必要である。ほう素イオンを含む被覆剤としては、ほう酸もしくはその塩、および過ほう酸塩が望ましく、例えばオクトほう酸、二ほう酸、メタほう酸、四ほう酸、五ほう酸、八ほう酸、またはこれらのナトリウム塩、カリウム塩である。特に、好ましくはメタほう酸ソーダ及び／又はオルトほう酸ソーダである。なお、被覆剤として、これらのほう素イオンを含む被覆剤の他に、炭酸塩(特にアルカリ金属塩)、珪酸塩(特にアルカリ金属塩)等を同時に用いて過炭酸ソーダを被覆すると一層の安定化効果が得られる。本発明に用いられる前記一般式で表される漂白活性化剤a)に対しては、このようなほう素イオンを含む被覆剤が最も効果が高く、その他の被覆剤では保存安定性の向上効果が悪い。

【0013】過炭酸ソーダを被覆する方法としては、特に限定するものではないが、例えば乾燥した過炭酸ソーダに対して、ほう酸塩水溶液を噴霧し、乾燥させ被覆する方法、また乾燥した過炭酸ソーダにほう酸塩微粉末を混ぜ水等の結合材を噴霧し被覆する方法、またある程度湿度を有する過炭酸ソーダにほう酸塩微粉末を混ぜ被覆する方法等が考えられ、この時同時に珪酸塩水溶液、珪酸塩粉末、ソーダ灰粉末等を同時に、被覆してもかまわない。また、このように被覆された過炭酸ソーダを造粒/成形したものをを用いてもかまわない。過炭酸ソーダを被覆する方法としては、特開昭56-155003号公報、米国特許第4526698号、米国特許第4321301号を参考にする

ことができる。

【0014】本発明において、被覆された過炭酸ソーダb)の組成物中の配合量は0.1~30重量%であり、好ましくは1~15重量%、特に好ましくは2~10重量%である。配合量が0.1重量%未満では漂白効果が得られず、30重量%を超えて配合しても効果に変わりはない。

【0015】また、被覆されるほう素の量は特に限定しないが過炭酸ソーダに対して0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%、特に好ましくは0.05~2重量%である。この量が0.001重量%未満では十分な安定化効果が認められず、10重量%を超えると溶解性が悪くなるからである。

【0016】本発明には結晶性アルミノ珪酸塩を配合することが望ましく、これは水道水中の二価金属イオンをキレートし軟水化させ、有機過酸前駆体の漂白効果を高めるために必要である。結晶性アルミノ珪酸塩としては、通常市販されているものを用いてかまわない、例えばゼオライトA、ゼオライトB、ゼオライトHSおよびこれらの混合物が望ましい。結晶性アルミノ珪酸塩の配合量は1~40重量%、好ましくは5~30重量%、特に好ましくは5~25重量%である。1重量%未満では2価金属交換効果が認められず、40重量%を超えて配合しても効果は認められない。

【0017】本発明には洗浄成分として、アニオン界面活性剤d)を配合することが望ましい。例えば、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキル硫酸、アルキルポリエトキシエーテル硫酸、パラフィンスルホン酸、 α -オレフィンスルホン酸、 α -スルホカルボン酸及びそれらのエステル、アルキルグリセリンエーテルスルホン酸、脂肪酸モノグリセリド硫酸およびスルホン酸、アルキルフェノールポリエトキシエーテル硫酸、2-アシルオキシアルカン-1-スルホン酸、 β -アルキルオキシアルカンスルホン酸の水溶性塩である。この中で特に好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸、 α -オレフィンスルホン酸、アルキル硫酸のナトリウム、カリウム、アンモニウム塩である。配合量は1~40重量%、好ましくは5~30重量%、特に好ましくは5~25重量%である。1%未満では洗浄成分として十分な効果が発揮されず、40%を超えると粉末になりにくくなる上に、安定性も低下するためである。

【0018】本発明の組成物には下記のような一般に漂白剤或いは洗浄剤に配合できる洗浄ビルダーを配合してもよい。

【0019】(1)二価金属イオン捕捉剤

下記の各種アルカリ金属塩、アルカノールアミン塩の一種または二種以上のビルダー成分を0~50重量%配合することもできる。

(1) オルソリン酸塩、ピロリン酸塩、トリポリリン酸塩、メタリン酸塩、ヘキサメタリン酸塩、フィチン酸塩



(4)

特開平8-143895

5

6

等のリン酸塩。

(2) エタン-1, 1-ジホスホン酸塩、エタン-1, 1, 2-トリホスホン酸塩、エタン-1-ヒドロキシ-1, 1-ジホスホン酸塩及びその誘導体、エタンヒドロキシ-1, 1, 2-トリホスホン酸、エタン-1, 2-ジカルボキシ-1, 2-ジホスホン酸、メタンヒドロキシホスホン酸等のホスホン酸の塩。

(3) 2-ホスホノブタン-1, 2-ジカルボン酸、1-ホスホノブタン-2, 3, 4-トリカルボン酸、 α -メチルホスホノコハク酸等のホスホノカルボン酸の塩。

(4) アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン等のアミノ酸の塩。

(5) ニトリロ三酢酸塩、イミノ二酢酸塩、エチレンジアミン四酢酸塩、ジエチレントリアミン五酢酸塩、グリコールエーテルジアミン四酢酸塩、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸塩、トリエチレントトラミン六酢酸塩、ジエチル酸塩等のアミノポリ酢酸塩。

(6) ポリアクリル酸、アクリル酸/マレイン酸共重合体、ポリフマル酸、ポリマレイン酸、ポリ- α -ヒドロキシアクリル酸、ポリアセタールカルボン酸またはこれ

(7) ジグリコール酸、オキシジコハク酸、カルボキシメチルオキシコハク酸、クエン酸、乳酸、酒石酸、シュウ酸、リンゴ酸、グルコン酸、カルボキシメチルコハク酸、カルボキシメチル酒石酸などの有機過酸塩。塩としてはアルカリ金属塩が好適である。

(8) 下記式で表される結晶性アルカリ金属ケイ酸塩。



[M はアルカリ金属、 $x=1.5\sim4.0$ 、 $y=0\sim20$]

【0020】〔2〕アルカリ剤あるいは無機電解質ケイ酸塩、炭酸塩、硫酸塩。塩としてはアルカリ金属塩が好適である。

〔3〕再汚染防止剤

ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース等。

〔4〕酵素

プロテアーゼ、リパーゼ、アミラーゼ、セルラーゼ等。

〔5〕過酸化物の安定化剤

硫酸マグネシウム、ケイ酸マグネシウム、塩化マグネシウム、ケイフッ化マグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウムのようなマグネシウム塩及びホウ酸またはその塩等。

〔6〕香料、蛍光染料、色素

【0021】

【実施例】以下実施例にて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0022】〔1〕漂白活性化剤合成方法

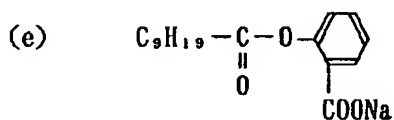
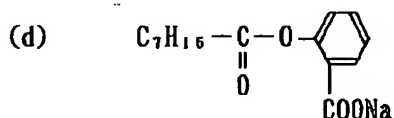
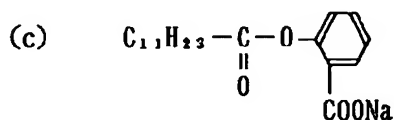
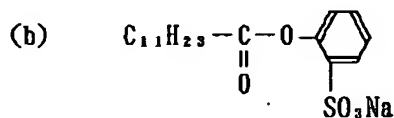
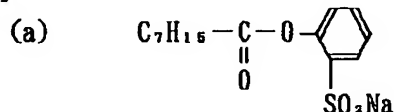
(i) 漂白活性化剤 (a)~(b) の合成
フェノール (1 mol) に温度が40℃以上にならないようにしながら硫酸 (1 mol) を滴下し、反応熱成を三時間行

う。冷却後、炭酸ソーダで中和を行い、水/メタノール (40/60) で再結晶を行い、オルト体フェノールスルホン酸ソーダを得た (収率35%)。このオルト体フェノールスルホン酸に所定のアルキル基を有する酸クロライドと反応させ、下記に示す構造の漂白活性化剤 (a) 又は (b) を得る。例えば、DMF 溶媒中にフェノールスルホン酸Naを溶解させ、そこにラウリン酸クロライドを50℃で滴下する、2時間熱成後、減圧条件でDMFを留去後、アセトンで洗浄し、メタノール溶媒中で再結晶を行う (収率77.2%) ことにより、漂白活性化剤 (a) を得た。同様にして漂白活性化剤 (b) を得る。

【0023】(ii) 漂白活性化剤 (c)~(e) の合成
トルエン溶媒中に無水サルチル酸を溶解し、60℃にて所定のアルキル基を有する酸クロライドを滴下する。その後、塩酸を除去しつつ三時間熱成を行い、トルエンを留去しヘキサン/アセトニトリル系で再結晶を行う (ラウリン酸の時収率65%)。この方法で、下記に示す構造の漂白活性化剤 (c)~(e) を得た。

【0024】

【化5】



【0025】〔2〕過炭酸ソーダ被覆方法

平均粒径 500 μm の過炭酸ソーダ (1 kg) を流動層式乾燥機の多孔板上に置き、下方より 100℃ の熱風を送って、過炭酸ナトリウムを流動状態に保った。多孔板より上方にある噴霧ノズルより、表1に示す被覆剤を噴霧する (被覆剤の濃度は15%、噴霧は5 g/min とする)。こうして熱風を流動しつつ噴霧する。この間過炭酸ソーダの温度は50~70℃の範囲に維持した。被覆剤の噴霧終了後10分間送風は続けた。冷却後、被覆された過炭酸ソ

ーダを取り出した。この様にして表1に示す被覆過炭酸 *【0026】

ソーダ1~12を得た。

* 【表1】

被覆炭酸ソーダ部		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
被 覆 剤 (重 量 部)	メタほう酸ソーダ		1	1						0.5	0.1	5	0.01
	オルトほう酸ソーダ				1								
	過ほう酸ソーダ					1							
	珪 砂						1		1				
	メタほう酸							1					
	2号珪酸ソーダ			1					1	1	1	1	1
	炭酸ソーダ			1					1	1	1	1	1
過炭酸ソーダ(重量部)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

【0027】〔3〕洗浄剤組成物製造方法

※分)を解砕機(岡田製工製、スピードミルND30型)に定

表2に示す洗浄剤組成物成分(ただしゼオライトは除

量フィードし、解砕、造粒を行った。

く)をニーダーで混和し、得られた緊密な混合物ベレッ

【0028】

ト(2.3cm 角)とゼオライト(30重量%のうち27重量%※20 【表2】

成 分	重量%
アルキルベンゼンスルホン酸Na ($C_{12} \sim C_{16}$, 平均12.5)	10
α -オレフィンスルホン酸Na ($C_{14} \sim C_{16}$, 平均16)	10
脂肪酸Na(牛脂)	2
アルキル硫酸Na($C_{12} \sim C_{14}$, 平均12.4)	2
アルコールエトキシレート ($C_{12} \sim C_{14}$, 平均12.4, EOP=8)	2
4A型ゼオライト	30
炭酸ナトリウム	15
2号珪酸ソーダ	10
プロテアーゼ	1
蛍光染料	1
香 料	1
芒 硝	バランス

【0029】次に、得られた造粒物と平均1次粒径4 μ mの4A型ゼオライトを転動ドラム(D=30cm ϕ , L=60cm)に残分のゼオライト(3重量%分)と共に定量フィードし(ただし、最終洗浄剤組成物中のゼオライトの量は30重量%となるようにする)、30rpm、滞留時間5分で洗剤造粒物を排出した得られた高嵩密度の粒子に、被覆された過炭酸ソーダおよび漂白活性化剤を表3又は表4に示す割合で混合し、安定性試験を行った。 ☆

☆【0030】<保存安定性試験>プラスチック製蓋付き容器(三進容器)に上記で得たサンプルを10g入れ、蓋を閉め、40℃、80%(温度、湿度)の部屋に放置する。4週間後、漂白活性化剤の残存率を過酸生成率から求める(0週間目を100とする)。

【0031】

【表3】

9

10

			1	2	3	4	5	6	7	8	9
配合成分(重量%)	漂白活性化剤前駆体	(a)	5							5	
		(b)		5							
		(c)			5						
		(d)				5					
		(e)					5				
		TAED *1						5			
		NOBS *2								5	5
	被覆過炭酸ソーダ	1								5	5
		2	5	5	5	5	5	5	5		
洗剤生地			90	90	90	90	90	89	90	90	90
保存安定性 (%)			80	93	83	85	82	63	72	56	45

*1 TAED : テトラアセチルエチレンジアミン

*2 NOBS : ノナノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム

【0032】

* * 【表4】

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
配合成分(重量%)	漂白活性化剤前駆体(a)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	被覆過炭酸ソーダ	1	5										
		2		5									
		3			5								
		4				5							
		5					5						
		6						5					
		7							5				
		8								5			
		9									5		
		10										5	
		11											5
		12											5
	洗剤生地	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
保存安定性(%)		45	81	91	85	82	82	85	79	85	86	93	75

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 1 D	7:26			
	7:18			
	7:14)			
(72)発明者	青柳 宗郎			
	和歌山県和歌山市湊1-1 第2ルネみな			
	と501号			